

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ของ 1-เดคานอล ด้วยแผนการทดลองแบบส่วนผสมกลาง Optimization for Dehydration Reaction of 1-Decanol by Central Composite Design

มาลี สันติคุณารณ์ และเมษญา ชื่นอารมณ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ศูนย์วิจัยลิตร ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

ชาญณรงค์ อัสวาทะสานุภาพ*

ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ศูนย์วิจัยลิตร ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Malee Santikunaporn and Mesaya Chuenarom

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University,
Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

Channarong Asavatesanupap*

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University,
Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาดีไฮเดรชันในการสังเคราะห์อัลฟาโอเลฟินส์จาก 1-เดคานอล จุดประสงค์ของงานนี้เพื่อทราบถึงอิทธิพลของแต่ละปัจจัยที่ส่งผลต่อปฏิกิริยา โดยอาศัยการออกแบบการทดลองทางสถิติด้วยแผนการทดลองแบบส่วนผสมกลาง ปัจจัยหลักที่ใช้ศึกษามี 2 ปัจจัย คือ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา (250-320 องศาเซลเซียส) และความเร็วเชิงสเปซของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (6-34 ต่อชั่วโมง) โดยแบ่งการศึกษาเป็น 5 ระดับ ผลการศึกษาพบว่าอุณหภูมิส่งผลต่อปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ 1-เดคานอล มากกว่าความเร็วเชิงสเปซ และตัวแปรทั้งสองมีความเป็นอิสระต่อกัน สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ 1-เดคานอล ภายใต้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง คือ ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส และความเร็วเชิงสเปซ 10.50 ต่อชั่วโมง ซึ่งได้ปริมาณอัลฟาเดคซินเกิดขึ้นร้อยละ 39.2

คำสำคัญ : การออกแบบทดลอง; แผนการทดลองแบบส่วนผสมกลาง; 1-เดคานอล; โอเลฟินส์

*ผู้รับผิดชอบบทความ : acharmna@engr.tu.ac.th

Abstract

This research work studied factors effecting on the dehydration reaction of α -olefins from 1-decanol. The aim of this work was to evaluate the influence of each reaction parameters on the reaction by applying central composite design. Two reaction parameters, temperature (250-320 °C) and WHSV (6-34/h) with 5 levels were studied. From the result, it was found that the reaction temperature had higher effect on the dehydration of 1-decanol than the space velocity. Moreover, no interaction between reaction temperature and space velocity was found. The optimum reaction condition for the dehydration of 1-decanol in a pack-bed reactor was at 320 °C and 10.50/h. With this condition, the amount of α -decene produced was 39.2 %.

Keywords: response surface methodology; central composite design; 1-decanol, olefin

1. บทนำ

อัลฟาโอเลฟินส์เป็นสารตั้งต้นสำคัญสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โอเลฟินส์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นหลักในอุตสาหกรรมดังกล่าว คือ กลุ่มเอทิลีน โพรพิลีน และบิวทีน แต่เนื่องจากปัญหาทางสิ่งแวดล้อมและการขาดแคลนพลังงาน ทำให้การหาแหล่งวัตถุดิบใหม่ ๆ มาใช้ในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงหรือสารเคมีประเภทต่าง ๆ จากวัตถุดิบธรรมชาติ [1] หรือจากผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตในภาคอุตสาหกรรม [2] กำลังเป็นที่นิยมอย่างมาก

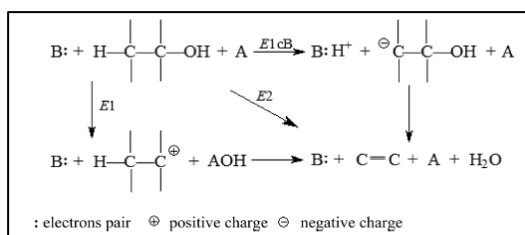


Figure 1 Ethylene formation from ethanol [3]

การสังเคราะห์โอเลฟินส์จากแอลกอฮอล์ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะจากแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก ได้แก่ เอทานอล [3] บิวทานอล [1,4] เป็นต้น Zhang และคณะ [1] อธิบายกลไกการ

เกิดเอทิลีนจากปฏิกิริยาไฮเดรชันของเอทานอล ซึ่งมี 3 ทาง ได้แก่ $E1$, $E2$ และ $E1cB$ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ ดังแสดงในรูปที่ 1

Zhang และคณะ [1] ศึกษาการสังเคราะห์ 1-บิวทีนจาก 1-บิวทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ 400-500 °C และสรุปว่าปริมาณไอโซบิวทีนที่เกิดขึ้นขึ้นกับโครงสร้างและสมบัติของซีโอไลต์ การเกิด 1-บิวทีนจากปฏิกิริยาไฮเดรชันของ 1-บิวทานอลบน ZSM-5 สามารถเกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาการจัดแบบ $E2$ ขณะที่อีเทอร์ซึ่งเป็นผลพลอยได้เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแทนที่แบบ $SN2$ [4] สำหรับปฏิกิริยาไฮเดรชันของแอลกอฮอล์ขนาดใหญ่มีการศึกษาค่อนข้างจำกัดในอดีต แต่ปัจจุบันเริ่มมีการศึกษาเพิ่มมากขึ้น เช่น Carlos และคณะ ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮเดรชันของแอลกอฮอล์ C5, C6 และ C8 โดยใช้เรซินชนิดต่าง ๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 423 K และพบว่าการเกิดอัลคีนและอีเทอร์นั้นขึ้นกับโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ นอกจากนี้ Echaroj และคณะ [2] ศึกษาการสังเคราะห์ 1-เดคีนจาก 1-เดคานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา และได้อธิบายว่าการเกิดอัลคีนจากแอลกอฮอล์นั้นเป็นปฏิกิริยาการจัดแบบ $E1$ ดังแสดงในรูปที่ 2

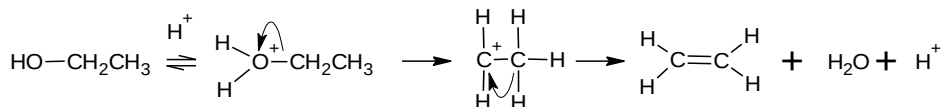


Figure 2 Alkene formation from alcohol [2]

รูปที่ 2 เป็นปฏิกิริยาจัดอันดับหนึ่ง (E1) ซึ่งตามทฤษฎีแล้วแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน โดยเริ่มจากโปรตรอนไปจับกับออกซิเจนของฟังก์ชันไฮดรอกซิล ส่งผลให้ออกซิเจนสูญเสียความหนาแน่นของอิเล็กตรอน จนตัวเองกลายเป็นคาร์โบแคตไอออนที่มีประจุบวก และเพื่อรักษาสสมดุลเลยเกิดการดึงเอาอิเล็กตรอนจากคาร์บอนอะตอมใกล้เคียงมาแทน จึงส่งผลให้พันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน (C-O) แยกออกจากกัน จากนั้นอิเล็กตรอนจากคาร์บอนตัวที่ 2 จะย้ายไปที่คาร์บอนตัวที่ 1 จึงกลายเป็นพันธะคู่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น คือ อัลฟาโอเลฟินส์

เพื่อลดการใช้สารตั้งต้นหลักของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีจากน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติ ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการสังเคราะห์โอเลฟินส์จาก 1-เดคานอล ซึ่งเป็นแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดใหญ่ โดยการดึงน้ำออกจาก 1-เดคานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาที่ได้จากการสังเคราะห์แบบตกผลึก ในช่วงอุณหภูมิ 260-360 °C ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เพื่อให้ได้ 1-เดคซิน วัตถุประสงค์ในการศึกษานี้เพื่อให้ทราบถึงตัวแปรที่ส่งผลต่อปฏิกิริยา โดยการศึกษาที่ผ่านมา [2] พบว่าตัวแปรที่สำคัญต่อปฏิกิริยานี้ ได้แก่ ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และระยะเวลา ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเน้นการออกแบบการทดลองจากปัจจัยข้างต้น กำหนดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอลูมินาเพื่อศึกษาผลกระทบที่เกิดขึ้นจากปัจจัยแต่ละตัวด้วยวิธีทางสถิติแผนการทดลองแบบส่วนผสมกลาง เพื่อศึกษาค่าที่เหมาะสมของแต่ละปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์อัลฟาโอเลฟินส์ด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

2. วิธีการทดลอง

2.1 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ 1-เดคานอล

การสังเคราะห์ 1-เดคซิน จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ 1-เดคานอล ซึ่งศึกษาภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีการไหลอย่างต่อเนื่องของ 1-เดคานอล ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นถูกปั๊มผ่านเข้าเครื่องปฏิกรณ์ด้วยอัตราการไหลที่เปลี่ยนแปลง โดยมีค่าความเร็วเชิงสเปซของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 6-34 ต่อชั่วโมง และอุณหภูมิที่ใช้ศึกษาปฏิกิริยาอยู่ที่ 250-320 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่มีแก๊สไนโตรเจน เมื่อเวลาผ่านไป 90 นาที จึงเก็บผลิตภัณฑ์และนำไปวิเคราะห์ผลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี ดังรูปที่ 3

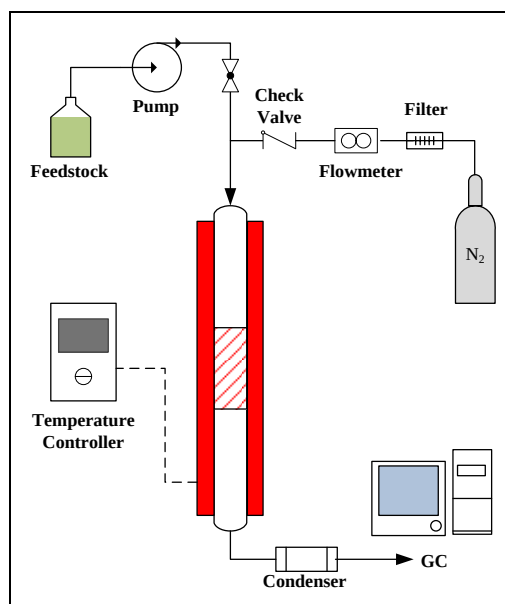


Figure 3 Schematic diagram of dehydration system

2.2 การวิเคราะห์ทางสถิติโดยใช้การออกแบบการทดลอง

การศึกษาค้นคว้าครั้งนี้ใช้การออกแบบการทดลองทางสถิติแผนการทดลองแบบส่วนผสมกลาง ปัจจัยที่ศึกษามี 2 ปัจจัย คือ อุณหภูมิ และความเร็วเชิงสเปซ

ของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอุณหภูมิที่ใช้ศึกษากำหนดในช่วง 250-320 °C และความเร็วเชิงสเปซต่อน้ำหนักชั่วโมง (weight hourly space velocity, WHSV) อยู่ในช่วง 6-34/h โดยแต่ละปัจจัยแบ่งเป็น 5 ระดับ ดังแสดงในตารางที่ 1

Table 1 Control variables for central composite design

Variable	Parameter	Unit	Values				
Control variable	Temperature (T)	°C	250	260	285	310	320
	WHSV	/h	10.5	13.4	20.1	27.1	30.0
Result	Amount of 1-decene	wt %					

Table 2 Results of the dehydration reaction of 1- decanol at various conditions obtained from central composite design

Experiments	T (°C)	WHSV (/h)	Amount of 1-decene (%)
1	260	13.4	6.1
2	310	13.4	28.8
3	260	27.1	1.4
4	310	27.1	18.5
5	250	20.1	13.7
6	320	20.1	31.3
7	285	10.5	15.1
8	285	30.0	4.8
9	285	20.1	7.1

3. ผลการศึกษา

การสังเคราะห์ 1-เดคีนจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ 1-เดคานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินานันศึกษาโดยการกำหนดจำนวนการทดลองทั้งสิ้น 9 การ

ทดลอง ด้วยวิธีการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง จำนวนการทดลองดังกล่าวแสดงในตารางที่ 2 พร้อมแสดงค่าผลการทดลองที่ได้จากปฏิกิริยา

การวิเคราะห์หาสมการที่เหมาะสมของระดับปัจจัยจากการเลือกตำแหน่งการทดลองแบบส่วนผสมกลาง แล้วนำมาวิเคราะห์สมการถดถอย (regression analysis) สร้างแบบจำลองและสร้างแผนภาพพื้นผิวตอบสนอง เพื่อทราบความสัมพันธ์ของตัวแปร ระหว่างตัวแปร รวมถึงผลตอบสนอง ดังสมการ (1)

$$1\text{-Decene} = 3328 - 12.33 T + 3.19 \text{ WHSV} + 0.01148 T^2 + 0.0172 \text{ WHSV}^2 - 0.00794 T \cdot \text{WHSV} \quad (1)$$

เมื่อ $R^2 = 96.04$

สมการ (1) จะเห็นได้ว่าค่า R^2 มีค่าค่อนข้างสูง ซึ่งแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของตัวแปรและผลตอบสนองที่แม่นยำสูง ผลการวิเคราะห์หาสมการที่เหมาะสมแสดงในตารางที่ 3

สมการ (1) ค่าสัมประสิทธิ์ที่ได้จากการวิเคราะห์สมการถดถอยจากตารางที่ 3 ของตัวแปรอุณหภูมิมีค่าสูงกว่าตัวแปรความเร็วเชิงสเปซต่อน้ำหนักชั่วโมง แสดงว่าอุณหภูมิมีผลต่อผลตอบสนอง

สูง และค่า P ของอุณหภูมิมีค่าน้อย ซึ่งแสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิเป็นตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อเปอร์เซ็นต์ของ 1-เดคซิน โดย P ที่มีค่าต่ำจะเป็นตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยามากขึ้น

การวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิต 1-เดคซินด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน จากการหาพื้นผิวสะท้อน ร่วมกับการออกแบบส่วนผสมกลางโดยใช้ response optimizer ในการคำนวณเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในแต่ละปัจจัยที่ส่งผลให้ปริมาณ 1-เดคซินเกิดขึ้นสูงสุด รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยของอุณหภูมิและความเร็วเชิงสเปซต่อน้ำหนักชั่วโมงต่อปริมาณ 1-เดคซินที่เกิดขึ้น จากภาพจะเห็นว่าพื้นที่ผิวสะท้อนแสดงการเพิ่มขึ้นของปริมาณ 1-เดคซิน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและความเร็วเชิงสเปซต่อน้ำหนักชั่วโมงลดลง เมื่ออุณหภูมิ 320 °C และความเร็วเชิงสเปซต่อน้ำหนักชั่วโมง 10.5/h จะทำให้ได้ปริมาณ 1-เดคซินสูง

ที่สุด

4. สรุปผลการทดลอง

การนำผลการวิเคราะห์ทางสถิติแบบการออกแบบส่วนผสมกลางมาใช้สรุปได้ว่าการสังเคราะห์ 1-เดคซินจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ 1-เดคานอล บนอลูมินานั้น อุณหภูมิเป็นตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยามากกว่า WHSV และพบว่าปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้ดีภายใต้อุณหภูมิสูงและ WHSV ต่ำ ๆ ดังนั้นจากการศึกษาสรุปได้ว่าสภาวะที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิ 320 °C และ WHSV 10.5/h จะได้ปริมาณ 1-เดคซินสูงที่สุดซึ่งเท่ากับ 32.9 %

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

Table 3 Analysis of variances for response models

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	987.73	197.546	33.92	0.000
Linear	2	334.02	167.012	28.68	0.000
T	1	318.91	318.914	54.77	0.000
WHSV	1	3.70	3.695	0.63	0.452
Square	2	347.28	173.639	29.82	0.000
T*T	1	347.22	347.216	59.63	0.000
WHSV*WHSV	1	4.64	4.640	0.80	0.402
2-Way Interaction	1	7.40	7.400	1.27	0.297
T*WHSV	1	7.40	7.400	1.27	0.297
Error	7	40.76	5.823	-	-
Lack-of-Fit	3	40.76	13.587	-	-
Pure Error	4	0.00	0.000	-	-
Total	12	1028.49	-	-	-

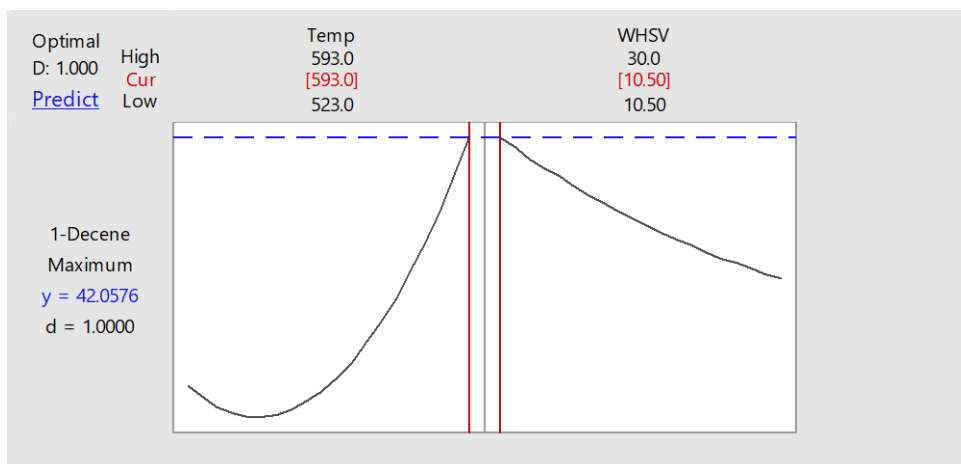


Figure 4 Response surface analysis at the optimum reaction condition

6. References

- [1] Zhang, D., Barri, S.A.I. and Chadwick, D., 2011, *n*-Butanol to iso-butene in one-step over zeolite catalysts, Appl. Catal. A: Gen. 403: 1-11.
- [2] Echaroj, S., Suntikunaporn, M. and Chavadej, S., 2014, Micro- kinetic modelling of the catalytic dehydration of 1-decanol over precipitated Al₂O₃, React. Kinet. Mech. Cat. 114: 75-91.
- [3] Minhua, Z. and Yingzhe, Y. , 2013, Dehydration of ethanol to ethylene, Ind. Eng. Chem. Res. 52: 9505-9514.
- [4] Mathew, J., Konstantinos, A., Marie-Françoise, R. and Guy, B. M., 2015, Reaction path analysis for 1- butanol dehydration in H-ZSM-5 zeolite, J. Catal. 330: 28-45.
- [5] Casas, C., Bringue, R., Ramírez, E., Iborra, M. and Tejero, J., 2011, Liquid- phase dehydration of 1-octanol, 1-hexanol and 1-pentanol to linear symmetrical ethers over ion exchange resins, Appl. Catal. A: Gen. 396: 129-139.